Ueber das

β-Dinaphtylharnstoffchlorid

und einige Derivate desselben

und über die

Einführung der Benzoylgruppe

in den Kern des α-Naphtylamins.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 2. Februar 1892

von

Nathan Landau

aus Mohilew in Russland.

OPPONENTEN:

Hr. Cand. phil. S. Surawicz.
- Cand. med. J. Maiselis.
- Dr. phil. H. Fabricius.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0058

Das Naphtalin und seine Verbindungen zeigen zwar in ihrem Gesammtverhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol und dessen Derivaten, doch zeichnet sich die Naphtalingruppe in vielen Fällen durch die Trägheit, mit der sie in Reaction tritt, vor der Benzolgruppe aus. Die unbestreitbare Thatsache, dass zwischen Benzol und Naphtalin eine grosse Analogie existirt, hat ihre Bestätigung in der Synthese Berthelot's gefunden. Berthelot[1]) zeigte, dass 3 Molecüle Acetylen, dem die Constitution H—C≡C—H zukommt, sich beim Durchleiten durch glühende Röhren zu einem Molecül Benzol vereinigen, und dass ein Gemisch von einem Molecül Benzol mit 2 Molecülen Aethylen beim Durchgange durch eine glühende Röhre unter Wasserstoffabspaltung Naphtalin bildet:

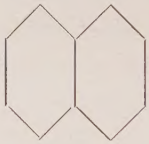
$$C_6H_6 + 2\,C_2H_4 = C_{10}H_8 + 3\,H_2.$$

Ausser aus dieser Thatsache geht auch der nahe Zusammenhang des Benzols mit dem Naphtalin aus der Entstehung der Phtalsäure hervor, einer Bicarbonsäure des Benzols: Die Säure entsteht als Oxydationsproduct des Naphtalins, d. h. es erfolgt die Um-

[1]) Zeitschr. f. Ch. 1869, 37.

wandlung des Naphtalinkerns in den Benzolkern. Es ist also klar, dass zwischen den Naphtalin- und Benzolverbindungen eine nahe Analogie herrschen muss, was auch die seit Berthelot's Veröffentlichung zahlreich dargestellten Derivate und Homologen des Naphtalins bestätigen.

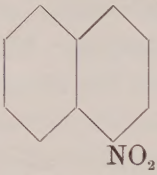
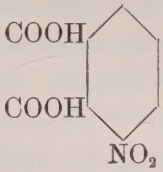
Durch diese Synthese des Naphtalins, sowie durch seinen Uebergang in Phtalsäure ist der Beweis erbracht, dass ein Benzolring in dem Molecül des Naphtalins existirt. Es entsteht nun von selbst die Frage: In welcher Weise sind die übrigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome mit dem Benzolkern verbunden? Es lässt sich leicht beweisen, dass dieselben ebenfalls nach Art eines Benzolringes verbunden sind, und dass man dem Naphtalin die Formel:

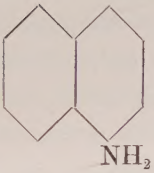
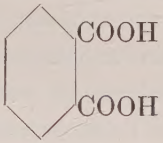


geben muss.

Oxydirt man nämlich Nitronaphtalin, so entsteht Nitrophtalsäure; es wird also bei diesem Process derjenige Benzolring, welcher die Nitrogruppe trägt, erhalten. Unterwirft man aber Amidonaphtalin, und zwar dasjenige, welches aus dem soeben erwähnten Nitronaphtalin durch Reduction hervorgeht, der Oxydation, so entsteht nicht die erwartete Amidophtalsäure, sondern nur Phtalsäure. Es muss daraus gefolgert werden, dass bei diesem Process derjenige

Benzolring, welcher die Amidogruppe trägt, oxydirt, und der angenommene zweite Benzolring erhalten wird. Folgende Formeln machen dies klar:

1.  wird oxydirt zu: 

2.  wird oxydirt zu: 

Die oben erwähnte geringere Energie der Naphtalingruppe im Vergleich zur Benzolgruppe tritt in fast allen Reactionen zu Tage. Oft sind die Umwandlungen, welche sich in der Benzolreihe glatt und leicht vollziehen, am Naphtalin entweder schwer durchzuführen, oder aber sie ergeben eine geringere Ausbeute, oft sogar gelingt die Herbeiführung von Reactionen, welche in der Benzolreihe unschwer erfolgen, in der Naphtalinreihe gar nicht.

So hat sich z. B. die Fittig'sche Reaction zur Darstellung von homologen Kohlenwasserstoffen des Naphtalins zwar als geeignet erwiesen, jedoch mit Beschränkungen. Fittig[2]) hat zuerst gezeigt, dass unter gewissen Vorsichtsmaassregeln aus den Bromderivaten des Naphtalins und jenen der Methyl- und

---

[2]) Fittig: Ann. Ch. Ph. 114, 277.

Aethylreihe mit überschüssigem Natrium die Homologen des Naphtalins entstehen nach der Gleichung:

$$C_{10} H_7 Br + RBr + 2 Na = C_{10} H_7 R + 2 Na Br.$$

Die Reaction ist hier jedoch weniger energisch, als bei der synthetischen Darstellung der Homologen des Benzols, und das Kühlen mit Eis ist in diesem Falle nicht nothwendig[3]). Allein auf diesem Wege gelang es nur, das α-Methylnaphtalin aus dem α-Bromnaphtalin darzustellen. Was das β-Methylnaphtalin anbetrifft, so hat Brunnel[4]) gezeigt, dass diese Verbindung weder nach der Fittig'schen, noch nach der Friedel-Crafts'schen Methode zu gewinnen ist.

Eine andere Methode zur Gewinnung des Methylnaphtalins giebt Stacewicz[5]) an; sie besteht im Erhitzen von naphtalinsulfonsaurem Salz mit essigsaurem Kalk und Aetzkalk. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$Ca (C_2 H_3 O_2)_2 + Pb (C_{10} H_7 SO_3)_2 + 2 Ca O$$
$$= 2 C_{10} H_7 CH_3 + Pb SO_3 + Ca SO_3 + 2 Ca CO_3.$$

Die Ausbeute aber bei dieser Reaction giebt Stacewicz als eine äusserst geringe an.

Die Friedel-Crafts'sche Reaction, die in der Benzolreihe für die Darstellung der Homologen allgemeine Verwendung findet, versagt ihre Wirkung in der Naphtalinreihe wahrscheinlich auch für die Darstellung des Trimethylnaphtalins $C_{10} H_5 (CH_3)_3$. Wenigstens findet man in der Litteratur keine Angaben darüber.

---

[3]) ebenda.

[4]) Brunnel: Ber. D. Chem. Ges. XVII, 1179.

[5]) Zeitschr. f. Ch. 1869, 182.

Die Halogensubstitutionsproducte des Naphtalins sind nicht so zahlreich wie diejenigen des Benzols. Wir kennen sowohl alle 6 möglichen Chlorid- als auch die 6 Bromidstufen und die Mono-, Di- und Trijodbenzole. Nicht so vollständig ist die Litteratur der halogenirten Naphtaline. Was die Chloride des Naphtalins betrifft, so hat zwar Laurent[6]) fast alle Chlorsubstitutionsproducte erhalten, ausgenommen das Pentachlornaphtalin und das Heptachlornaphtalin, im Widerspruch aber hierzu stehen die Angaben von Faust und Saame[7]), nach welchen das β-Tetrachlornaphtalin das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf erhitzte gechlorte Naphtaline ist; denn selbst bei Gegenwart von Jod kann nicht mehr Chlor in das Naphtalin eingeführt werden. In späterer Zeit ist zwar auch das Pentachlornaphtalin aus dem Nitrotetrachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_4NO_2$ mit Phosphorpentachlorid von Atterberg[8]) dargestellt worden, diese Reaction aber geht nicht glatt von Statten und liefert geringe Ausbeute. Was das Hexachlornaphtalin anbetrifft, so ist dasselbe ausser nach der Laurent'schen Angabe, die mit Faust und Saame in Widerspruch steht, noch von Berthelot und Jungfleisch[9]) beim Einleiten von Chlor in Naphtalin bei Gegenwart von Antimonchlorür in geringer Ausbeute erhalten worden.

Da Brom auf Naphtalin direct substituirend wirkt,

---

[6]) Liebig's Jahresbericht 1850, 499.
[7]) Faust und Saame: Ann. 160, 69, 70.
[8]) Atterberg und Widmann: Ber. D. Chem. Ges. X, 1843.
[9]) Bull. Soc. chim. 9, 445; Zeitschr. f. Ch. 1868, 565.

so sind auf diesem Wege alle Bromnaphtaline hergestellt worden, hauptsächlich von Liebermann[10]), Guareschi[11]), Meldola[12]) und Glaser[13]), dagegen sind von den Jodsubstitutionsproducten nur Mono- und Dijodnaphtaline bekannt. Da Jod auf Naphtalin nicht einwirkt, so sind die Jodnaphtaline auf Umwegen gewonnen worden. So erhielt Otto[14]) das Monojodnaphtalin aus dem Quecksilbernaphtyl und Jod:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} Hg + 2\,J = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} Hg\,J_2;$$

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} Hg\,J_2 + 2\,J = 2\,C_{10}H_7\,J + Hg\,J_2.$$

Wenn auch Jod auf Benzol nicht in der Weise wirkt, dass sich direct Jodbenzol bildet, so wirkt das Jod doch in diesem Sinne bei Gegenwart von etwas Jodsäure, wie aus den Arbeiten Kekulé's[15]) über Mono-, Di- und Trijodbenzole hervorgeht. Die Jodsäure nämlich bewirkt eine Zerstörung des rückwärts sich bildenden Jodwasserstoffes:

$$5\,HJ + HJO_3 = 3\,H_2O + 6\,J.$$

Vergleicht man die zahlreichen Amidoverbindungen des Benzols und deren Substitutionsproducte mit denjenigen des Naphtalins, so ist dem oben angedeuteten Unterschiede in Bezug auf die Reactions-

[10]) Liebermann: Ann. 183, 268.
[11]) Guareschi: Ann. 222, 265.
[12]) Soc. 43, 5.
[13]) Ann. 135, 40.
[14]) R. Otto: Ann. 147, 172.
[15]) Kekulé: Ann. 138, 161.

fähigkeit öfters zu begegnen. Die Darstellungsweise der Alkylderivate des Anilins aus den Alkyljodiden und Anilin ist zwar auch für die Naphtalinreihe im Allgemeinen anwendbar, die zweite aber beim Anilin anwendbare Methode, durch Einwirkung von Alkoholen auf salzsaures Anilin Amidowasserstoff durch Alkyle zu ersetzen, ist in der Naphtylreihe nur in einem Fall gelungen. Nach Hautzsch[16]) lässt sich nämlich das Dimethylnaphtylamin analog dem Dimethylanilin durch Erhitzen des Hydrochlorats mit Methylalkohol auf 180° ziemlich glatt erhalten. Dagegen ist die sehr rasche und bei niederer Temperatur erzielte Darstellung der dialkylirten Aniline aus dem Hydrobromid des Anilins mit Alkoholen in der Naphtylreihe nicht gelungen. Gelegentlich der Darstellung der alkylirten Aniline aus salzsaurem Anilin mit Alkoholen bilden sich beim Erhitzen auf 280° nicht nur Mono- und Dialkylaniline, C_6H_5NHR, $C_6H_5NR_2$, sondern auch dialkylirtes Toluidin, dialkylirtes Xylidin u. s. f.[17]), es tritt also nebenbei eine Wanderung der Methylgruppen aus der Seitenkette in den Kern ein. Diese für die Einführung der Alkyle in den Kern aromatischer Aminbasen wichtige und interessante Beobachtung ist in der Naphtylreihe nicht zu constatiren. Beim Erhitzen des Hydrochlorats des α-Dinaphtylamins mit Methylalkohol auf 180° beobachtete Hantzsch[18]) in dem in zwei Flüssigkeits-

[16]) Hantzsch: Ber. D. Chem. Ges. XIII, 1348.
[17]) Hofmann und Martius: Ber. D. Chem. Ges. IV, 742.
[18]) Hantzsch: Ber. D. Chem. Ges. XIII, 1348.

schichten getheilten Röhreninhalt nur die Gegenwart von viel Methyläther, ausserdem liess sich neben Harz etwas Naphtol und Ammoniak nachweisen. Die Entstehung des Methyläthers ist wohl nur dadurch zu erklären, dass hier eine ähnliche Reaction stattgefunden hat wie bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Naphtylamin bei Gegenwart von Zinkchlorid. Diese letztere Reaction, die eine directe Umwandlung eines aromatischen Amins in Derivate des zugehörigen Phenols zeigt:

$$C_{10} H_7 NH_2 + CH_3 OH = C_{10} H_7 OCH_3 + NH_3,$$

ist insofern von Interesse, als das Anilin unter gleichen Bedingungen sie nicht eingeht und nach Hantzsch: „ein neuer Beweis dafür ist, dass die Analogie zwischen Benzol und Naphtalinderivaten nicht so weit geht, als man für gewöhnlich annimmt“ [19]).

Ein abweichendes Verhalten gegen salpetrige Säure zeigen die secundären Derivate des Anilins und Naphtylamins. Während die Monoalkylderivate des Anilins und Naphtylamins sich ziemlich gleich gegen salpetrige Säure verhalten und ähnlich den primären Basen der Fettreihe Nitrosoverbindungen geben, zeigen die secundären Derivate des Naphtylamins eine ungleich grössere Widerstandsfähigkeit gegen diese Säure als die des Anilins. Bei Behandlung des zweifach alkylirten Anilins mit salpetriger Säure entsteht eine Nitrosoverbindung:

$$C_6 H_5 N(CH_3)_2 + HNO_2 = C_6 H_4 (NO) N(CH_3)_2 + H_2 O,$$

[19]) Hautzsch: Ber. D. Chem. Ges. XIII, 1347.

indem auffallender Weise ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch die Nitrosogruppe ersetzt ist. Ein näheres Studium dieser interessanten Umsetzung ergab, dass sich der Eintritt der Nitrosogruppe in den Benzolkern des Anilins auf diejenigen Anilinderivate beschränkt, in denen der Ammoniakwasserstoff durch Alkyle der Fettreihe ersetzt ist, und dass diese Einführung bei zweifach aromatisch substituirtem Anilin, z. B. dem Triphenylamin, nicht gelingt. Ferner zeigte sich, dass salpetrige Säure auch auf andere zweifach alkylirte aromatische Basen unter Einführung einer Nitrosogruppe in den Kern einwirkt; nur beim Naphtylamin macht sich insofern ein Unterschied bemerkbar, als es nur beim Diäthylnaphtylamin gelungen ist, das Nitrosoderivat $C_{10}H_6(NO)N(C_2H_5)_2$ zu erhalten[20]).

Die Azonaphtaline

$$C_{10}H_7N=NC_{10}H_7$$

konnten nicht aus den Nitronaphtalinen durch Reduction mit alkoholischem Kali erhalten werden[21]). Bekanntlich kann man Azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ aus dem Nitrobenzol durch Reduction in alkoholischer Lösung, wenn man stärkere Reductionsmittel anwendet, leicht darstellen[22]). Das α-Azonaphtalin konnte man nur aus α-Amidoazonaphtalin durch Kochen seiner

---

[20]) B. Smith: Journ. of the Chem. Soc. 41, 182.
[21]) Richter: org. Chem. S. 902.
[22]) Witt: Ber. D. Chem. Ges. XVIII, 2912.

Diazoverbindung $C_{10}H_7N_2C_{10}H_7N_2X$[23]) mit Alkohol erhalten[24]). Bei einem ähnlichen Versuche, aus dem β-Amidoazonaphtalin das entsprechende Azonaphtalin herzustellen, erhielten Nietzki und Goll[25]) nur ein Oxyazonaphtalin.

Vergleichen wir ferner die Halogensubstitutionsproducte des Anilins (Vertretung von Wasserstoff im Kern) mit denjenigen des Naphtylamins, so ist die Darstellungsweise in der Benzolreihe ausser durch Reduction von substituirten Nitrobenzolen auch durch directe Einwirkung von Halogenen auf Anilin zu erzielen. Zwar ist das keine vorzügliche Methode für die Gewinnung der Halogensubstitutionsproducte des Anilins, da die Einwirkung eine heftige ist und zur Bildung grosser Mengen von Nebenproducten Veranlassung giebt, immerhin wird aber diese Methode dadurch anwendbar gemacht, dass man zunächst in das Anilin ein Säureradical einführt und das entstandene Anilid mit dem Halogen behandelt; aus dem substituirten Anilid wird dann durch Alkali das Säureradical abgespalten. Die entsprechenden Verbindungen in der Naphtalinreihe werden fast ausschliesslich mit Ausnahme einiger Bromderivate durch Reduction der entsprechenden Nitronaphtaline gewonnen, und man findet keine Angabe in der Litteratur, dass auch die für die Anilinderivate angegebene oben erwähnte Methode hier anwendbar sei. Wahr-

[23]) X bedeutet irgend einen Säurerest: Cl, NO_3 . . .
[24]) Nietzki und Goll: Ber. D. Chem. Ges. XVIII, 298.
[25]) Nietzki und Goll: Ber. D. Chem. Ges. XIX, 1281.

scheinlich in Folge der energischeren Wirkung des Broms konnte Rother[25a]) durch directes Bromiren von Acet-α-Naphtalid und Zerlegen des gebildeten Acetbromnaphtalids durch sehr concentrirte Kalilauge das p-Brom-α-Naphtylamin, und Meldola[26]) in derselben Weise das Dibrom-α-Naphtylamin darstellen.

Was die Nitroverbindungen des Amidobenzols und Amidonaphtalins anbetrifft, so lassen sich die ersteren im Allgemeinen etwas leichter herstellen, als die entsprechenden Nitronaphtaline. So kann die Bildung des o-Nitro-α-Naphtylamins $C_{10}H_6NO_2NH_2$ aus Nitroacetnaphtalid mit alkoholischem Kali auch bei längerem Kochen nur zum Theil bewirkt werden, und man erzielt erst bessere Resultate, wenn die Acetverbindung mit alkoholischem Kali 6 Stunden auf 110° im geschlossenen Rohre erhitzt wird[27]); dies ist auch die einzige bis jetzt bekannte Darstellungsweise dieses Körpers. Auch zur Gewinnung des α-Nitro-β-Naphtylamins gelangt man erst beim 8 stündigen Erhitzen von Nitro-β-Naphtoläther mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 160—170°[28]).

Betrachtet man die Darstellungsmethoden der Nitroaniline, so findet man, dass das o-Nitranilin aus dem Bromnitrobenzol durch 10stündiges Erhitzen auf 180° zu gewinnen ist[29]). Auch durch Destillation von o-Benznitranilid

[25a]) Rother: Ber. D. Chem. Ges. IV, 850.
[26]) Meldola: Ber. D. Chem. Ges. XII, 1961.
[27]) Lellmann und Renny: Ber. D. Chem. Ges. XIX, 802.
[28]) Wittkampf: Ber. D. Chem. Ges. XVII, 395.
[29]) Walker, Zincke: Ber. D. Chem. Ges. V, 114.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CO\,.\,NHC_6H_5\end{matrix}$$

mit Kali lässt sich das o-Nitranilin in ziemlich guter Ausbeute gewinnen[30]). Noch leichter lässt es sich aus der o-Nitranilinsulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° darstellen[31]). Beim Vergleich der m- und p-, auch der Di- und Trinitroverbindungen des Anilins und Naphtylamins lassen sich zwar keine scharfen Unterschiede beobachten, immerhin vollzieht sich die Umsetzung schneller, und die anwendbare Temperatur ist beim Anilin niedriger.

In merkwürdigem Widerspruche zu den oben angeführten Beispielen stehen die Nitrokohlenwasserstoffe des Benzols und Naphtalins. Bekanntlich wirkt Salpetersäure auf alle aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit ein, indem sich unter Austritt von Wasser Nitrokohlenwasserstoffe bilden:

$$C_xH_y + HNO_3 = H_2O + C_xH_{y-1}NO_2.$$

Destillirt man das auf diese Weise dargestellte Nitronaphtalin mit Phosphorpentachlorid, so geht hier die Reaction im Sinne der Gleichung vor sich[32]):

$$C_{10}H_7NO_2 + PCl_5 = C_{10}H_7Cl + POCl_3 + NOCl.$$

Mononitrobenzol liefert dagegen beim Kochen mit Phosphorpentachlorid kein Chlorbenzol. Dieselbe Verschiedenheit zwischen Nitronaphtalin und Nitrobenzol beobachteten Konick und Marquardt[33]) im Verhalten

---

[30]) Lellmann: Ann. 221, 6.
[31]) Nietzki und Benckiser: Ber. D. Chem. Ges. XVIII, 295.
[32]) Konick und Marquardt: Ber. D. Chem. Ges. V, 11.
[33]) ebenda.

gegen Bromwasserstoffsäure wieder: Das Nitrobenzol wird reducirt unter Bildung von Bromanilin, während das Nitronaphtalin sein stickstoffhaltiges Radical gegen Brom austauscht. Auch Phosphorpentasulfid wirkt beim Erwärmen mit Heftigkeit auf Nitronaphtalin ein, während Nitrobenzol mit Phosphorpentasulfid gekocht werden kann, ohne eine bemerkbare Veränderung zu erleiden.

Die allgemeine Darstellungsform der secundären Amine aus den Aminen und salzsauren Aminen, die beim Anilin sich gut bewährt:

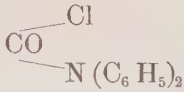
$$\left.\begin{matrix} C_6H_5\,NHH \\ C_6H_5NH\,H\,.\,HCl \end{matrix}\right| = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_4Cl,$$

geht bei der α-Dinaphtylamindarstellung nur sehr schlecht und beim β-Dinaphtylamin gar nicht von Statten. Vermischt man ein Molecül α-Naphtylamin mit einem Molecül salzsauren Naphtylamins und erhitzt das Gemisch 36 Stunden im geschlossenen Rohr, so erhält man in nur sehr kärglicher Ausbeute α-Dinaphtylamin[34]). Verfährt man in ähnlicher Weise mit den β-Verbindungen, so bekommt man gar kein β-Dinaphtylamin. Wird dagegen salzsaures Anilin mit Anilin auf 240° erhitzt, so gewinnt man in reichlicher Menge Diphenylamin. Da diese Darstellungsweise in der Naphtylreihe sich als ungeeignet erwies, so haben mehrere Forscher noch andere Methoden vorgeschlagen, von denen aber keine einzige

[34]) Girard und Vogt: Bull. Soc. chim. 19, 68.

befriedigende Resultate liefert. So ist bei der β-Verbindung die von Benz[35]) aus β-Naphtylamin, β-Naphtol und Calciumchlorid die vortheilhafteste, aber auch diese liefert nicht über 10% Ausbeute, wie ich mich selbst durch Versuche überzeugt habe. Liebermann und Jacobsohn[36]) erhielten den Körper durch mehrstündiges Erhitzen von β-Naphtylamin mit Eisessig, doch giebt auch diese Methode, ebenso wie das Verfahren von Klopsch[37]), das auf Erhitzen von β-Naphtylamin im Salzsäurestrom beruht, sehr geringe Ausbeuten.

Dass in den complexeren Molecülen die Reactionsfähigkeit beim Eingehen mancher Reactionen abgeschwächt wird, beweist die Wirkung des bekanntlich so reactionsfähigen Phosgens auf die secundären Amine der Benzol- und Naphtylgruppen. Im Laufe der umfangreichen Arbeiten Michler's über zweifach substituirte Carbaminsäurechloride erhielt Michler durch Einwirkung von Phosgen auf Diphenylamin[38]) das Diphenylharnstoffchlorid



das sich leicht mit Ammoniak, Anilin, Toluidin und Diphenylamin zu den entsprechenden Harnstoffen umsetzte.

---

[35]) Benz: Ber. D. Chem. Ges. XVI, 17.
[36]) Liebermann und Jacobsohn: Ann. 211, 43.
[37]) Klopsch: Ber. D. Chem. Ges. XVIII, 1586.
[38]) Michler: Ber. D. Chem. Ges. VIII, 1665.

Vermischt man Diphenylharnstoffchlorid mit der berechneten Menge alkoholischen Ammoniaks, so erstarrt die vorher klare Lösung zu einem dicken Krystallbrei, und nach kurzem Erhitzen auf 100° C. ist die Reaction beendet[39]). Weniger reactionsfähig erwies sich das β-Dinaphtylharnstoffchlorid[40]) gegen Ammoniak, denn erst nach 2stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130—140° konnte ich den unsymmetrischen Dinaphtylharnstoff erhalten.

Bei der Einwirkung von Anilin auf die Harnstoffchloride trat ein Unterschied weniger stark zu Tage. Michler erzielte schon nach halbstündigem Erhitzen eine vollständige Umsetzung[41]), während beim Dinaphtylharnstoffchlorid eine solche erst nach 2 Stunden erfolgte.

Aehnlich wie das Anilin verhielt sich auch das Toluidin gegen Diphenylharnstoffchlorid[42]). Schwieriger wirkte dagegen dieses Amin auf das Dinaphtylharnstoffchlorid ein, denn erst durch Erhitzen auf 100 bis 120° im geschlossenen Rohr liess sich eine vollständige Umsetzung erreichen, die sich im Verlauf von 2 Stunden vollzog.

Die Gewinnung des Tetraphenylharnstoffs bot ebenfalls keine Schwierigkeiten, denn schon durch Erhitzen von Diphenylharnstoff mit Diphenylamin im

---

[39]) Michler: Ber. D. Chem Ges. IX, 397.

[40]) Dasselbe habe ich neu dargestellt und im experimentellen Theil beschrieben.

[41]) Michler: Ber. D. Chem. Ges. IX, 398.

[42]) Michler: Ber. D. Chem. Ges. IX, 713.

offenen Gefäss vollzog sich in einigen Minuten die Bildung des Harnstoffs[43]). Der entsprechende Tetranaphtylharnstoff war jedoch erst durch 15 Minuten langes Erhitzen von Dinaphtylharnstoffchlorid und Dinaphtylamin auf 180° im Schwefelsäurebade zu erhalten.

Der Unterschied in der Reactionsfähigkeit der beiden Harnstoffchloride beschränkte sich nicht nur auf das Verhalten gegen Ammoniak und Amine, sondern zeigte sich noch bei der Einwirkung auf Phenolate, wie aus den Arbeiten von Lellmann und Bonhöffer[44]) hervorgeht. Durch sein Verhalten gegen Ammoniak, Amine und Phenolate zeichnet sich also das Dinaphtylharnstoffchlorid vor dem Diphenylharnstoffchlorid durch geringere Reactionsfähigkeit aus. Somit theilt das Dinaphtylharnstoffchlorid die Eigenschaft, durch welche sich die meisten Glieder der Naphtylreihe von denen der Benzolreihe unterscheiden.

Im experimentellen Theil dieser Abhandlung habe ich nun das β-Dinaphtylharnstoffchlorid und seine Einwirkung auf verschiedene Verbindungen beschrieben.

---

[43]) Michler: Ber. D. Chem. Ges. XII, 1166.

[44]) Lellman und Bonhöffer: Ber. D. Chem. Ges. XX, 2122.

Experimenteller Theil.

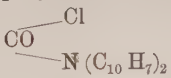
Das zur Darstellung des β-Dinaphtylharnstoffchlorids nothwendige β-Dinaphtylamin stellte ich anfänglich selbst dar; und zwar erwies sich die Benz'sche[1]) Methode als die vortheilhafteste. In mehreren geschlossenen Röhren wurden 8 Stunden lang je 5 g β-Naphtol, je 5 g β-Naphtylamin und je 10 g Chlorcalcium auf 270—280° erhitzt. Der gelb gefärbte Inhalt der Röhren wurde mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, der Rückstand behufs Entfernung des etwa zurückgebliebenen β-Naphtols mit Natronlauge ausgekocht, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus Benzol krystallisirt. Der in silberglänzenden, gelblichen Blättchen sich ausscheidende Körper schmolz bei 169° (uncorrigirt), welcher Schmelzpunkt mit dem für das β-Dinaphtylamin angegebenen (171°) nicht ganz übereinstimmte. Erst durch Behandeln mit Thierkohle in Eisessiglösung stieg der Schmelzpunkt auf die gewünschte Höhe. Die Ausbeute an reinem β-Dinaphtylamin beträgt ca. 10 %.

Später bezog ich das von mir gebrauchte β-Di-

[1]) Benz: Ber. D. Chem. Ges. XVI, 17.

naphtylamin aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen.

β-Dinaphtylharnstoffchlorid



wurde in folgender Weise dargestellt. 20 g β-Dinaphtylamin, welche bei Wasserbadtemperatur in 600 g Benzol gelöst waren, wurden mit 40 g toluolischer 20 % Phosgenlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun, es tritt sofort eine Trübung ein, und nach etwa 20 Minuten beginnt eine krystallinische Ausscheidung von salzsaurem β-Dinaphtylamin, die fortgesetzt zunimmt. Nach 2—3 Stunden ist die Ausscheidung der salzsauren Base zu Ende. Das vom ausgeschiedenen salzsauren β-Dinaphtylamin befreite Filtrat liefert nach Verjagen des Benzols das Harnstoffchlorid als gelblich gefärbte Masse, welche einige Male aus heissem Eisessig umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 172—173° zeigt und in befriedigender Ausbeute erhalten wird. Das aus den Versuchen gewonnene salzsaure Salz kann durch Erhitzen wieder in reine Base zurückverwandelt und zu neuer Darstellung des Harnstoffchlorids benutzt werden. Zwei Kohlenwasserstoffbestimmungen und eine nach Carius vorgenommene Chlorbestimmung gaben mit den von der Theorie geforderten übereinstimmende Zahlen.

Analysen.

I. 0,2121 g Substanz gaben 0,5922 g Kohlensäure und 0,0821 g Wasser.

II. 0,1641 g Substanz gaben 0,4557 g Kohlensäure und 0,0675 g Wasser.

III. 0,2155 g Substanz gaben 0,0890 g Chlorsilber.

Berechnet auf $C_{21}H_{14}ONCl$			Gefunden		
			I	II	III
C_{21}	252	76,02%	76,1	75,7	—
H_{14}	14	4,2%	4,3	4,5	—
Cl	35,5	10,7%	—	—	10,2

Das β-Dinaphtylharnstoffchlorid krystallisirt in weissen, blumenkohlartigen Gruppen. Es ist unlöslich in Aether, Ligroin, schwer in heissem Alkohol, leicht in warmem Eisessig und warmem Benzol.

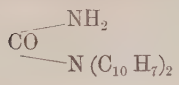
Später erhielt Kym[2]) dasselbe Harnstoffchlorid durch Erhitzen gleicher Molecüle β-Dinaphtylamin und toluolischem Phosgen im geschlossenen Rohr auf 160°. Es ist jedoch in den Fällen, wo es sich um die Darstellung grösserer Quantitäten von Harnstoffchlorid handelt, unbedingt vorzuziehen, im offenen Gefäss zu arbeiten, besonders da hierdurch die beim Einschliessen unvermeidliche Belästigung durch die Phosgendämpfe beseitigt wird.

Noch leichter lässt sich das Harnstoffchlorid erhalten, wenn man die vom salzsauren Salze getrennte Benzollösung auf ein kleines Volumen eindampft und dieselbe mit absolutem Alkohol versetzt. Bei der Schwerlöslichkeit des Harnstoffchlorids in Alkohol fällt dasselbe rein weiss aus und kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

---

[2]) Ber. D. Chem. Ges. XXIII, 424, und Ber. D. Chem. Ges. XXIII, 811.

β-Dinaphtylharnstoff



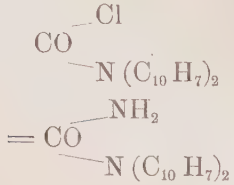
Ein Molecül β-Dinaphtylharnstoffchlorid, vermischt mit 2 Molecülen 10% alkoholischen Ammoniaks wurden im geschlossenen Rohr ca. 2 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die gelblichweisse Masse wurde nach Beendigung der Umsetzung zur Trockne verdampft, der nebenbei gebildete Salmiak mit Wasser ausgezogen und der Rückstand aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Der in Form farbloser Nadeln krystallisirte Körper schmilzt bei 188—190°, er ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Analyse.

0,1584 g Substanz gaben 0,4668 g Kohlensäure und 0,0803 g Wasser.

Berechnet auf $C_{21}H_{16}ON_2$			Gefunden
C_{21}	252	80,77%	80,37%
H_{16}	16	5,12%	5,62%

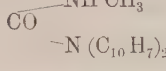
Die Umsetzung ist nach folgender Gleichung erfolgt:



---

[3]) Ein Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak ist auf alle Fälle zu vermeiden, da sonst der unsymmetrische Dinaphtyl-

Methyldinaphtylharnstoff



wird auf analoge Weise gewonnen. Ein Molecül β-Dinaphtylharnstoffchlorid und zwei Molecüle Methylamin in 33 % alkoholischer Lösung werden $1^1/_2$—2 Stunden im Rohr auf 120° erhitzt. Der Körper schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol bei 157°. Er krystallisirt in gelblichweissen, feinen Nadeln, ist unlöslich in kaltem und löslich in heissem Alkohol, in Benzol und Chloroform.

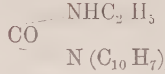
Analysen.

I. 0,1890 g Substanz gaben 15,2 ccm Stickstoff bei 19° C. und 749,5 mm Barometerstand.

II. 0,1970 g Substanz gaben 14,6 ccm Stickstoff bei 14° C. und 753 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{22}H_{18}ON_2$			Gefunden	
			I	II
N_2	28	8,58 %	9,1 %	8,67 %

Aethyl-β-Dinaphtylharnstoff



konnte auf ähnliche Weise wie die Methylverbindung

harnstoff unter Bildung von β-Dinaphtylamin zersetzt wird. Die Umsetzung erfolgt dann nach folgender Gleichung:

Aehnliches ist auch bei den Anilin- und Toluidinharnstoffen beobachtet worden.

erhalten werden. Nur erwies es sich, dass erst bei 3—3½ stündigem Erhitzen im Rohr auf 100—120° die Reaction nahezu beendet ist. Ein constanter Schmelzpunkt konnte erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erreicht werden. Der Schmelzpunkt wurde bei 142° gefunden. Der Körper ist spurenweise löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol und sehr leicht in Benzol und Chloroform.

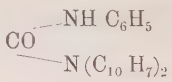
Analysen.

I. 0,1626 g Substanz gaben 0,4824 g Kohlensäure und 0,0897 g Wasser.

II. 0,1946 g Substanz gaben 14,5 ccm Stickstoff bei 15° C. und 755,5 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{23}H_{20}ON_2$			Gefunden	
			I	II
C_{23}	276	81,17%	80,93	—
H_{20}	20	5,88%	6,46	—
N_2	28	8,23%	—	8,7%

Phenyl-β-Dinaphtylharnstoff



Um diesen Körper darzustellen, wurden 2 Molecüle Anilin mit einem Molecül β-Dinaphtylharnstoffchlorid ungefähr 2 Stunden in Benzol-Alkohollösung unter Luftkühlung digerirt. Die Flüssigkeit wurde eingedampft, es blieb eine gelb gefärbte feste Masse zurück, die, behufs Entfernung des salzsauren Anilins, mit salzsäurehaltigem Wasser erwärmt wurde. Der ungelöste feste Körper wurde durch Filtration auf dem

Luftpumpenfilter abgesondert und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in grossen Nadeln vom Schmelzpunkt 180° erhalten. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Chloroform, ziemlich leicht in heissem Alkohol, aus welchem er bald wieder krystallinisch ausfällt.

Analysen.

I. 0,1629 g Substanz gaben 0,4998 g Kohlensäure und 0,0794 g Wasser.

II. 0,1746 g Substanz gaben 12,3 ccm Stickstoff bei 742 mm Barometerstand und 20° C.

Berechnet auf $C_{27}H_{20}ON_2$			Gefunden	
			I	II
C_{27}	324	83,50%	83,66	—
H_{20}	20	5,15%	5,40	—
N_2	28	7,22%	—	7,86

Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}Cl\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + 2\,C_6H_5NH_2 = CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + C_6H_5NH_2.\,HCl.$$

Dieser Körper ist bereits von W. Gebhardt[4]) aus Phenylcyanat und β-Dinaphtylamin vom Schmelzpunkt 179° gewonnen worden.

β-Dinaphtylmetanitrophenylharnstoff

$$CO\begin{matrix}NHC_6H_4NO_2\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$$

wird gewonnen, indem man 1 Molecül β-Dinaphtylharnstoffchlorid mit 2 Molecülen Metanitroanilin in

[4]) Gebhardt: Ber. D. Chem. Ges. XVII, 3039.

einer Reibschale gut zusammenreibt und 6 Stunden im Einschlussrohr auf 130—140° erhitzt. Der Rohrinhalt zeigte nach dem Erkalten eine dunkel-röthliche Masse, die sich in heissem Alkohol ziemlich leicht löste. Aus dieser Lösung war der Körper nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol unschwer rein zu erhalten. Derselbe bildet feine, röthlich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 206—208°, welche in Alkohol und Benzol löslich sind; aus letzterem fallen sie durch Ligroin theilweise wieder aus. Auch in Eisessig ist der Körper leicht löslich. Die Ausbeute an Dinaphtylnitrophenylharnstoff ist bedeutend geringer als die des Dinaphtylphenylharnstoffs.

Analysen.

I. 0,1537 g Substanz gaben 0,4210 g Kohlensäure und 0,0602 g Wasser.

II. 0,1480 g Substanz gaben 13,1 ccm Stickstoff bei 20° und 762,5 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{27}H_{19}O_3N_3$			Gefunden	
			I	II
C_{27}	324	74,82 %	74,69	—
H_{19}	19	4,38 %	4,3	—
N_3	42	9,7 %	—	10,19

Die Reaction ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + 2\,C_6H_4NO_2NH_2 = CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4NO_2 \\ \diagdown N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + C_6H_4NO_2NH_2.\,HCl$$

Paratoluyl-β-Dinaphtylharnstoff

$$CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4(CH_3)\\ \diagdown N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$$

β-Dinaphtylharnstoffchlorid und p-Toluidin wurden in einem Mengenverhältnisse von 1 : 2 Molecülen 2—2½ Stunden im geschlossenen Rohr auf ca. 120° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich in der Röhre gut ausgebildete gelbliche Krystalle. Die Masse wurde mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt und in blumenkohlartigen Gruppen erhalten. Die Krystallisation ging bei diesem Harnstoff nur langsam vor sich, ebenso war die Ausbeute gering. Der Körper ist löslich in Benzol, Chloroform und schmilzt bei 162°.

Analyse.

0,2010 g Substanz gaben 12,3 ccm Stickstoff bei 17° und 769 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{28}H_{22}ON_2$			Gefunden
N_2	28	6,96%	7,12%

Metaxylyl-β-Dinaphtylharnstoff

$$CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_3(CH_3)_2\\ \diagdown N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$$

Dieser Körper lässt sich schwerer als der p-Toluidinharnstoff rein erhalten. Bei 2½stündigem Erhitzen im Einschlussrohr auf 120° war keine merkliche Reaction eingetreten, eine beinahe vollständige Umsetzung erfolgte erst bei einer Temperatur von 130° im Verlaufe von 6 Stunden. Nach dem Erkalten zeigte sich in der Röhre eine zusammengeschmolzene, dunkel gefärbte Masse, die sich in heissem Alkohol

fast vollständig löste. Aus der Lösung schossen dunkelgelb gefärbte Krystalle an. Diese wurden nochmals in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Der neu gewonnene Körper wurde auf Thon gepresst und wiederholt aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt. Es wurden schliesslich kurze farblose Nadeln erhalten, die bei 147° glatt schmolzen. Der Körper ist löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol.

Analysen.

I. 0,1450 g Substanz gaben 0,4425 g Kohlensäure und 0,0797 g Wasser.

II. 0,1851 g Substanz gaben 10,7 ccm Stickstoff bei 21° und 764 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{29}H_{24}ON_2$			Gefunden	
			I	II
C_{29}	348	83,65 %	83,24	—
H_{24}	24	5,76 %	6,07	—
N_2	28	6,73 %	—	6,65

β-Dinaphtyl-α-Naphtylharnstoff

$$CO\begin{matrix}-NH(C_{10}H_7)\\-N(C_{10}H_7)_2.\end{matrix}$$

Das Doppelte der auf ein Molecül Dinaphtylharnstoffchlorid berechneten Menge α-Naphtylamin wurde mit dem Dinaphtylharnstoffchlorid gut zusammengerieben und im Rohr 4 Stunden hindurch einer Temperatur von 140—150° ausgesetzt. Diese Temperatur hatte sich als die zweckmässigste erwiesen, da man bei niederer Temperatur neben β-Dinaphtyl-α-Naphtylharnstoff mehr oder weniger Ausgangsmaterial un-

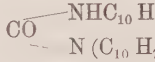
zersetzt zurückerhält, während bei stärkerem Erhitzen sich eine Verharzung bemerkbar macht. Nach dem Erkalten zeigte sich im Rohrinhalt eine gelbgrüne, etwas zusammengeschmolzene Masse, untermischt mit einem flockigen Körper. Die ganze Masse wurde mit warmem Alkohol behandelt, wodurch das salzsaure Naphtylamin und etwas Harz in Lösung gingen, während der neu gewonnene Körper in schwach gelb gefärbten Blättchen zurückblieb. In Eisessig lösten sich diese Krystalle mit schwach grauer Färbung und schieden sich als Blättchen daraus ab; ein Entfärbungsversuch mit Thierkohle hatte keinen Erfolg. Die Reinigung des Körpers erfolgt am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig. Man erhält so einen bei 255° schmelzenden Körper, der in Alkohol und Aether unlöslich ist, schwer löslich in Benzol und leicht in Eisessig.

Analyse.

0,1653 g Substanz gaben 10 ccm Stickstoff bei 24° C. und 743 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{31}H_{22}N_2O$			Gefunden
N_2	28	6,39 %	6,65 %

β-Trinaphtylharnstoff



Nach einigen Vorversuchen wurde dieser Körper durch 3—3½ stündiges Erhitzen von 1 Molecül Harnstoffchlorid mit 2 Molecülen β-Naphtylamin bei Gegenwart von Alkohol im Rohr auf 140° gewonnen. Nach dem Erkalten zeigten sich im Rohrinhalt bräunlich-

glänzende Nadeln, die sich in reichlicher Menge ausgeschieden hatten. Nach Verjagen des Alkohols und Entfernen des salzsauren Naphtylamins wurde der Rückstand mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Analysen ergaben auf den Trinaphtylharnstoff stimmende Zahlen.

Analysen.

I. 0,1358 g Substanz gaben 0,4232 g Kohlensäure und 0,0722 g Wasser.

II. 0,1712 g Substanz gaben 9,9 ccm Stickstoff bei 29° und 748,5 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{31} H_{22} N_2 O$			Gefunden	
			I	II
C_{31}	372	84,91 %	84,90	—
H_{22}	22	5,02 %	5,9	—
N_2	28	6,39 %	—	6,25

Aus vielem heissem Alkohol umkrystallisirt, schiesst der Körper in glänzenden Nädelchen an, die in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich sind; sie sind schwer löslich in Chloroform, leicht in heissem Alkohol und Eisessig. Der Schmelzpunkt ist bei 266—267° gefunden worden.

β-Tetranaphtylharnstoff

$$CO\begin{matrix}\diagup N(C_{10}H_7)_2\\ \diagdown N(C_{10}H_7)_2\end{matrix}$$

lässt sich auf folgende Weise darstellen. Gleiche Molecüle β-Dinaphtylharnstoffchlorid und β-Dinaphtylamin werden trocken vermischt, geschmolzen und im Schwefelsäurebade bei 180° unter Zusatz von etwas Zinkstaub 15 Minuten erhitzt; dann wird die Masse

in viel Benzol gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet (um das etwa unangegriffene Dinaphtylamin in das in Benzol unlösliche salzsaure Dinaphtylamin überzuführen). Letzteres wird abfiltrirt, die Lösung verdampft und der Benzolrückstand aus Eisessig mehrmals umkrystallisirt[5]). Der Körper bildet aus Eisessig umkrystallisirt gelb gefärbte, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 287—288°. Sie sind schwer löslich in Alkohol, Aether, leichter in Eisessig und Benzol.

Analysen.

I. 0,2591 g Substanz gaben 0,8246 g Kohlensäure und 0,1284 g Wasser.

II. 0,1840 g Substanz gaben 8,9 ccm Stickstoff bei 24° C. und 758 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{41}H_{28}ON_2$			Gefunden	
			I	II
C_{41}	492	87,2 %	86,7 %	—
H_{28}	28	4,96 %	5,5 %	—
N_2	28	4,96 %	—	5,4 %

Der Körper hat sich nach folgender Gleichung gebildet:

$$CO\begin{matrix}Cl\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + (C_{10}H_7)_2NH = CO\begin{matrix}N(C_{10}H_7)_2\\N(C_{10}H_7)_2\end{matrix} + HCl.$$

[5]) Es ist hinsichtlich der Darstellung zu beobachten, dass bei Zinkstaubzusatz die Temperatur nicht 180° und die Dauer der Einwirkung nicht 15 Minuten übersteigen soll. Beim Erhitzen auf etwa 200° oder bei längerer Einwirkung verharzt die Masse.

Einwirkung von β-Dinaphtylharnstoffchlorid auf Phenolate.

Die Einwirkung von Phenolen resp. Phenolaten auf das Diphenylharnstoffchlorid ist zuerst von Lellmann und Bonhöffer[6]) studirt worden. Auch das β-Dinaphtylharnstoffchlorid tritt mit Phenol und Nitrophenol nach folgenden Gleichungen in Wechselwirkung:

1. $CO\begin{matrix}Cl\\NR_2\end{matrix} + C_6H_5OK = CO\begin{matrix}C_6H_5O\\NR_2\end{matrix} + KCl;$

2. $CO\begin{matrix}Cl\\NR_2\end{matrix} + C_6H_4NO_2OK = CO\begin{matrix}C_6H_4NO_2O\\NR_2\end{matrix} + KCl.$

Durch Lösen von Phenol und Nitrophenol in Kalilauge wurden Kaliumphenolat und Kaliumnitrophenolat frisch dargestellt.

Die Versuche zur Darstellung des β-Dinaphtylcarbaminsäurephenylesters misslangen zuerst vollständig; der von Lellmann und Bonhöffer eingeschlagene Weg des Zusammenschmelzens von Phenolkalium mit β-Dinaphtylharnstoffchlorid führte ebenfalls nicht zum Ziele. Eine Reaction war augenscheinlich, wie man an der Abscheidung von Chlorkalium ersehen konnte, eingetreten; es war aber, selbst bei geringem Erhitzen kurz über den Schmelzpunkt des Harnstoffchlorids (auf ca. 180°), stets Verharzung eingetreten, so dass ein einheitlicher Körper nicht zu isoliren war. Es erwies sich, dass der Ester sich leicht darstellen lässt,

[6]) Lellmann und Bonhöffer: Ber. D. Chem. Ges. XX, 2122.

wenn man 1 Molecül β-Dinaphtylharnstoffchlorid in Benzol löst und eine Lösung von frisch bereitetem Phenolkalium in einer Mischung von Alkohol und Benzol[7]) hinzufügt, dann die Mischung beider Lösungen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, das Chlorkalium geht in Lösung, während der Ester ungelöst zurückbleibt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 215—217°. Der Körper ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether und Benzol.

Analysen.

I. 0,2078 g Substanz gaben 0,6290 g Kohlensäure und 0,1026 g Wasser.

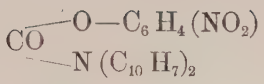
II. 0,1474 g Substanz gaben 5 ccm Stickstoff bei 24° und 760,5 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{27}H_{19}NO_2$			Gefunden	
			I	II
C_{27}	324	83,29 %	82,53 %	—
H_{19}	19	4,87 %	5,49 %	—
N	14	3,6 %	—	3,82 %

Was den β-Dinaphtylcarbaminsäureorthonitrophenylester anlangt, so ergaben verschiedene kleinere Vorversuche, dass gleiche moleculare Mengen Ortho-

[7]) Das Phenolkalium ist in Alkohol leicht löslich, aber unlöslich in Benzol. Man fügt deshalb zu der alkoholischen Lösung nur so viel Benzol, dass eben eine kleine Trübung beginnt. Der Benzolzusatz verhindert die Ausscheidung des Harnstoffchlorids, welches in Alkohol allein nur schwer löslich ist.

nitrophenolkalium in Alkohol und β-Dinaphtylharnstoffchlorid, in einer Mischung von Benzol und Alkohol gelöst, beim Zusammenbringen weder in der Kälte, noch bei Wasserbadtemperatur reagiren. Eine Ausscheidung von Kaliumchlorid ist in beiden Fällen nicht wahrzunehmen. Im Kolben mit Rückflusskühler gekocht, tritt eine sehr langsam vor sich gehende Reaction ein, und nach 2—3 Stunden macht sich eine geringe Ausscheidung von feinkörnigem Kaliumchlorid bemerkbar. Eine schnellere Einwirkung wurde im Einschlussrohr bei 120° erreicht. Nach Verlauf von 2 Stunden war eine vollständige Umsetzung erfolgt. Die Röhre war nach dem Erkalten von röthlichen, glänzenden Krystallen und einer nicht unerheblichen Menge eines feinkörnigen Körpers erfüllt, der unschwer als das erwartete Kaliumchlorid zu erkennen war. Die ganze Masse wurde vom Alkohol befreit und das Kaliumchlorid mittelst Wasser entfernt. Der röthlich gefärbte Rückstand war nicht chlorhaltig. Er wurde einmal aus Alkohol umkrystallisirt und getrocknet. Unter dem Mikroskop konnte man schöne, diamantglänzende, röthlich gefärbte Nadeln erkennen, die bei 223° schmolzen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhielt ich den constanten Schmelzpunkt von 228°. Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und kaltem Chloroform, unlöslich ist er in Aether. Die Analysen gaben für den β-Dinaphtylcarbaminsäureorthonitrophenylester von der Constitution



mit der Theorie übereinstimmende Zahlen.

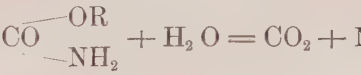
Analysen.

I. 0,1360 g Substanz gaben 0,3706 g Kohlensäure und 0,0545 g Wasser.

II. 0,1987 g Substanz gaben 11,5 ccm Stickstoff bei 23,5° und 751 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{27}H_{18}O_4N_2$			Gefunden	
			I	II
C_{27}	324	74,65 %	74,26	—
H_{18}	18	4,14 %	4,41	—
N_2	28	6,45 %	—	6,46 %

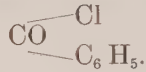
Da bekanntlich die Urethane im Allgemeinen durch Alkalien leicht verseifbar sind:



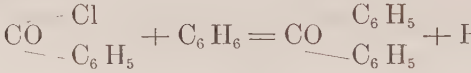
wurde der Versuch gemacht, den aus β-Dinaphtylharnstoffchlorid und Kaliumphenolat dargestellten Dinaphtylcarbaminsäurephenylester im oben angeführten Sinne zu verseifen, jedoch war weder durch die Einwirkung von Kalilauge, noch von concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr eine Reaction zu erzielen. Diese Widerstandsfähigkeit des Esters, die die Urethane sonst nicht zeigen, ist wohl durch die Anhäufung der Naphtylreste zu erklären.

Einwirkung von β-Dinaphtylharnstoffchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

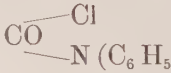
Versuche von A. Friedel, J. Crafts und C. Ador[8]) zeigten, dass bei der Einwirkung von 1 Molecül Phosgen auf 1 Molecül aromatischer Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Chloraluminium Chloride der Carbonsäuren gebildet werden; so entsteht aus gleichen Molecülen Phosgen und Benzol Benzoylchlorid:



Durch Einwirkung eines zweiten Molecüls Kohlenwasserstoffs werden diese Chloride unter Salzsäureabspaltung in die entsprechenden Ketone verwandelt; so ergiebt:



Lässt man Phosgen auf Amine derartig einwirken, dass ein Chloratom durch einen Aminrest ersetzt wird, so erhält man ein Harnstoffchlorid, z. B.



Da dieser Körper analog dem Benzoylchlorid entstanden und constituirt ist, so glaubten Lellmann und Bonhöffer[9]), dass auch diese Harnstoffchloride durch Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eine analoge Umsetzung wie das Benzoylchlorid erfahren würden:

[8]) Ber D. Chem. Ges. X, 1854 u. 2173.

[9]) Lellmann und Bonhöffer: Ber. D. Chem. Ges. XIX, 3231.

$$CO\begin{matrix}Cl\\N(C_6H_5)_2\end{matrix} + C_6H_6 = CO\begin{matrix}C_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{matrix} + HCl.$$

Diese Vermuthung wurde durch den Versuch vollständig bestätigt. Die Umsetzung war von um so grösserem Interesse, als man auf diese Weise zu Säureamiden gelangen konnte, die der Verseifung unterworfen, aromatische Carbonsäuren lieferten, wodurch eine Methode zur Einführung der Carboxylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe gefunden worden ist. Die Reaction verläuft bei allen eingeführten Kohlenwasserstoffen nach folgender Gleichung:

1. $$C_x H_y H + CO\begin{matrix}Cl\\NR_2\end{matrix} = CO\begin{matrix}C_x H_y\\NR_2\end{matrix} + HCl;$$

2. $$CO\begin{matrix}C_x H_y\\NR_2\end{matrix} + H_2O = C_x H_y COOH + NHR_2.$$

Ich liess im Hinblick auf diese Resultate das ebenfalls aus Phosgen gewonnene β-Dinaphtylharnstoffchlorid auf einige aromatische Kohlenwasserstoffe wirken.

Einwirkung von β-Dinaphtylharnstoffchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium.

In Benzol, welches zuvor mit geschmolzenem Chlorcalcium gut getrocknet war, wurden 5 g β-Dinaphtylharnstoffchlorid gelöst und unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade in kurzen Zwischenräumen mit wohlgetrocknetem Chloraluminium versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich bald, unter Entweichen reichlicher Mengen Salzsäure, tiefbraun. Nachdem

die Entwicklung der Salzsäure aufgehört hatte, liess ich erkalten und behandelte das Product unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit salzsäurehaltigem Wasser. Unter heftiger Reaction löste sich das überschüssige Chloraluminium, und es schied sich auf der Flüssigkeit ein gelblich brauner, öliger Körper ab. Als die ganze Masse längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und das überschüssige Benzol verdunstet war, erstarrte der ölige Körper zu einer blättrigen Masse. Von der Flüssigkeit abgegossen, wurde der Körper zwischen Filtrirpapier getrocknet, auf Thon gepresst und in warmem, verdünntem Alkohol gelöst. Nach kurzer Zeit schied sich ein gelb gefärbter amorpher Körper ab, der, als er durch Kochen mit Thierkohle gereinigt und mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt war, schliesslich den Schmelzpunkt 173° erreichte. Der Körper löst sich leicht in heissem Benzol, Eisessig und Chloroform.

Analysen.

I. 0,1546 g Substanz gaben 0,4892 g Kohlensäure und 0,0802 g Wasser.

II. 0,0541 g Substanz gaben 1,75 ccm Stickstoff bei 24° und 750 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{27}H_{19}ON$			Gefunden	
			I	II
C_{27}	324	86,86 %	86,34	—
H_{19}	19	5,09 %	5,7	—
N	14	3,7 %	—	3,59

Der Körper stimmte also überein mit dem von

Claus und Richter[10]) dargestellten und von Ris[11]) beschriebenen, aus β-Dinaphtylamin und Benzoylchlorid gewonnenen Benzoyldinaphtylamin:

$$C_6 H_5 CON (C_{10} H_7)_2.$$

Das Benzoyldinaphtylamin wurde der Verseifung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde der Körper versuchsweise zunächst im Kolben unter Rückflusskühler mit starker Salzsäure gekocht. Eine Reaction war nicht zu bemerken. Eine Umsetzung erfolgte erst bei 5—6 stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140—150°. Die salzsaure Lösung wurde abfiltrirt, der Rückstand mit Natronlauge und Wasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, abfiltrirt und aus dem Filtrat die Säure mit conc. Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag fiel zwar in spärlicher Quantität aus, war aber leicht in Folge seines Schmelzpunktes und seiner sonstigen Eigenschaften als Benzoësäure zu erkennen.

Einwirkung von β-Dinaphtylharnstoffchlorid auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium.

Es wurden 5 g β-Dinaphtylharnstoffchlorid in getrocknetem Toluol[12]) gelöst und unter Zusatz von Aluminiumchlorid erwärmt. Auch hier bildete sich bald wie beim Benzol unter Entweichen von viel Salzsäure eine tiefbraune Flüssigkeit. Die übrige Behandlung war hier wie beim Benzol. Der gelblich

---

[10]) Claus und Richter: Ber. D. Chem. Ges. XVII, 1593.

[11]) Ris: Ber. D. Chem. Ges. XVII, 2030.

[12]) Das Toluol und das Aluminiumchlorid müssen wasserfrei sein.

braune fest gewordene Körper wurde mit Thierkohle gereinigt und in heissem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein gelb gefärbter Körper ab, der bei 162—164° schmolz.

Analysen.

I. 0,1663 g Substanz gaben 0,5292 g Kohlensäure und 0,0954 g Wasser.

II. 0,1338 g Substanz gaben 4 ccm Stickstoff bei 22,5° C. und 752 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{28}H_{21}ON$			Gefunden	
C_{28} = 336	=	86,82 %	86,77	—
H_{21} = 21	=	5,43 %	6,36	—
N = 14	=	3,61 %	—	3,35

Die Analysen stimmten also auf das β-Dinaphtyltoluylamid von der Zusammensetzung

$$CO\begin{cases} C_6H_4CH_3 \\ N(C_{10}H_7)_2 \end{cases}$$

Dieser Körper ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, kaltem Aether und Chloroform.

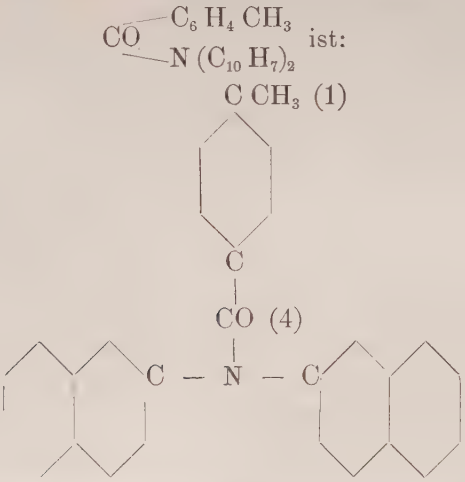
Zum Nachweis, welche von den drei möglichen isomeren Formen des Amids hier vorlag, wurde der Körper durch Verseifen in die betreffende Carbonsäure übergeführt, wodurch das Amid unter Aufnahme von Wasser gespalten wurde:

$$CO\begin{cases} C_6H_4CH_3 \\ N(C_{10}H_7)_2 \end{cases} + H_2O$$

$$= C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases} + (C_{10}H_7)_2NH.$$

Die Verseifung wurde mit concentrirter Salzsäure

im geschlossenen Rohr durch 5 stündige Einwirkung bei 120—130° ausgeführt. Die weitere Behandlung war dieselbe wie beim Benzol. Der Röhreninhalt wurde mit Natronlauge und Wasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, und die Säure mittelst concentrirter Salzsäure ausgefällt. Der Körper schmolz bei 177°, es war also die para-Toluylsäure entstanden. Die Bildung der para-Toluylsäure erweist, dass das erhaltene Amid das para-Toluyl-β-dinaphtylamid von der Zusammensetzung:



Einwirkung von β-Dinaphtylharnstoffchlorid auf meta-Xylol bei Gegenwart von Chloraluminium.

Das Xyloyldinaphtylamid wurde in analoger Weise wie das vorhergehende Amid dargestellt. Der erhaltene braune Körper war durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein zu erhalten; er bildet undeutliche gelbe Krystalle und schmilzt bei 114°.

Analysen.

I. 0,1753 g Substanz gaben 4,9 ccm Stickstoff bei 21° und 762 mm Barometerstand.

II. 0,1022 g Substanz gaben 3,2 ccm Stickstoff bei 22° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet auf $C_{29}H_{23}ON$			Gefunden	
			I	II
N	14	3,49%	3,20	3,53

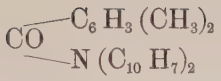
Dieses Amid ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform.

Die Bestimmung, welche von den drei möglichen isomeren Formen des Amids hier vorlag, wurde in derselben Weise wie beim Dinaphtyltoluylamid ausgeführt. Auch hier wurde die Verseifung im geschlossenen Rohr bei 120° vorgenommen und war nach ca. 6 Stunden beendet. Der Röhreninhalt wurde ferner in oben beschriebener Weise behandelt. Der Schmelzpunkt der durch concentrirte Salzsäure ausgefällten Säure wurde zuerst zwar zu niedrig gefunden, stieg aber nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bis 121—122° und stimmte somit mit dem von Fittig und Laubinger[13]) für die o-p-Xylylsäure angegebenen fast überein[14]).

In Anbetracht dieses Umstandes und der von den Analysen gelieferten Zahlen konnte man schliessen, dass der vorliegende Körper: 1. ein Xyloyldinaphtylamid von der Zusammensetzung

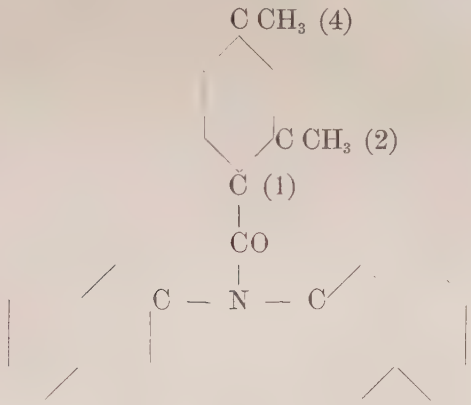
[13]) Fittig und Laubinger: Ann. d. Chem. 151, 271.

[14]) Fittig und Laubinger fanden den Schmp. 124—126,5°.

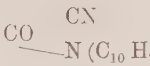


ist, und

2. dass er ein Amid von der Stellung 1 : 2 : 4 [CON $(C_{10}H_7)_2$ in 1] ist, d. h. dass auch hier wie beim Toluolkörper die CO-Gruppe sich in Parastellung zu einer der Methylgruppen befindet:



β-Dinaphtylharnstaffcyanid



Da sich die Säurechloride durch Behandeln mit einem Metallcyanid in die entsprechenden Cyanide überführen lassen, so war es von Interesse, das Verhalten des Harnstoffchlorids, das die allgemeinen Eigenschaften der Säurechloride theilt, gegen Metallcyanid zu prüfen. Ich erwartete einen Körper von der Formel

Dieser Körper war von um so grösserem Interesse, als er die Möglichkeit einer Synthese der Dinaphtyloxaminsäure bot.

Meine auf Erhaltung dieses Körpers vermittelst Cyankalium nach verschiedenen Methoden angestellten Versuche waren erfolglos. Es liess sich indessen erwarten, dass, wenn die Ersetzung des Chlors im Harnstoffchlorid durch Cyan auch mittelst Cyankalium nicht gelang, dieses vielleicht sich durch andere Cyanüberträger bewerkstelligen lassen würde. Ich arbeitete nachher mit Cyansilber und es gelang mir, das Harnstoffcyanid auf folgendem Wege herzustellen.

3,2 g β-Dinaphtylharnstoffchlorid wurden mit 1,5 g frisch gefälltem Silbercyanid bei Gegenwart von etwas Alkohol 6—7 Stunden im Einschlussrohr auf 200 bis 220° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs trat ein starker Geruch nach Blausäure auf. Die Masse wurde mit warmem Alkohol behandelt und das ungelöste Cyansilber und Chlorsilber, ebenso wie das in geringer Menge zurückgebliebene Harnstoffchlorid abfiltrirt. Aus dem Filtrat schied sich beim Verdunsten des Alkohols ein weisser, amorpher Körper ab, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol bei 115—118° schmolz und nicht chlorhaltig war. Ein Glühversuch zeigte, dass selbst grössere Mengen der Substanz ohne Rückstand verbrannten.

Analysen.

I. 0,2148 g Substanz gaben 0,6412 g Kohlensäure und 0,0982 g Wasser.

II. 0,1602 g Substanz gaben 0,4762 g Kohlensäure und 0,0742 g Wasser.

III. 0,1515 g Substanz gaben 0,4528 g Kohlensäure und 0,0642 g Wasser.

IV. 0,1020 g Substanz gaben 8 ccm Stickstoff bei 20° C. und 759 mm Barometerstand.

V. 0,2158 g Substanz gaben 16,4 ccm Stickstoff bei 18° C. und 762 mm Barometerstand.

	Berechnet auf $C_{22}H_{14}ON_2$		Gefunden				
			I	II	III	IV	V
C_{22}	264	81,98 %	81,37	81,08	81,51	—	—
H_{14}	14	4,34 %	5,07	5,15	4,71	—	—
N_2	28	8,69 %	—	—	—	9,01	8,8 %

Ich machte den Versuch, den Körper durch Verseifen in die Dinaphtyloxaminsäure überzuführen. Zu diesem Zwecke erhitzte ich die Substanz mit starker Salzsäure längere Zeit im Einschlussrohr auf 100—120°. Der reichlich mit braunen, blättrigen Krystallen durchsetzte Rohrinhalt wurde in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt und so von der Salzsäure befreit. Da ein Uhrglasversuch zeigte, dass der Rückstand nur zum Theil in Kalilauge löslich war, wurde die ganze Masse mit Kali behandelt und der ungelöste Theil abfiltrirt. Aus Benzol krystallisirte er in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 170°. Durch diese Eigenschaften ist er hinreichend als β-Dinaphtylamin charakterisirt. Das Auftreten von Dinaphtylamin lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass die Naphtylgruppen bei der Verseifung

abgesprengt waren, wie es folgende Gleichung zum Ausdruck bringt:

$$\begin{array}{l} \text{CO}\!\begin{array}{l}\diagup\text{CN} \\ \diagdown\text{N}\,(C_{10}H_7)_2\end{array} + 2\,H_2O \\ \qquad\qquad + H_2O \\ = \begin{array}{l}\text{COOH}\\ |\\ \text{COOH}\end{array} + NH_3 + (C_{10}H_7)_2NH. \end{array}$$

In der That liess sich im Filtrat Oxalsäure leicht nachweisen.

Ueber die Einführung der Benzoylgruppe in den Kern des α-Naphtylamins.

Es ist bereits von mehreren Forschern nachgewiesen worden, dass in den Kern der aromatischen Verbindungen durch Einwirkung von Säurechloriden Säureradicale sich einführen lassen. So ist in dem Kern des Dimethylanilins $C_6H_5N(CH_3)_2$ diese Ersetzung gelungen, und zwar hat W. Michler[15]) die Verbindungen von Chlorkohlenoxyd und Benzoylchlorid mit Dimethylanilin, O. Fischer[16]) diejenigen von Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid mit Dimethylanilin beschrieben. O. Doebner[17]) ist in seiner interessanten Abhandlung über die Benzoylirung des

[15]) Michler: Ber. D. Chem. Ges. IX, 400, 716, 1899; X, 2081.
[16]) Fischer: Ber. D. Chem. Ges. IX, 1753; X, 954.
[17]) Doebner: Ann. 210, 268.

Anilins von dem richtigen Grundsatze ausgegangen, dass man am sichersten den erwünschten primären Amidoketon

$$C_6H_5COC_6H_4NH_2$$

erhalten kann, wenn man zunächst die Wasserstoffatome des Ammoniakrestes des Anilins gegen Säureradicale austauscht und die auf diese Weise gewonnene Verbindung wieder der Einwirkung des Säurechlorids unterwirft. Die in der Amidogruppe substituirten Säurereste werden durch Verseifen mit Kalilauge wieder durch Wasserstoff ersetzt. Doebner ging vom Phtalanil,

$$C_6H_5N(CO)_2C_6H_4,$$

das zuerst von Laurent und Gerhardt[18]) dargestellt wurde, aus, indem er diesen Körper der Einwirkung des Benzoylchlorids bei Gegenwart von Zinkchlorid aussetzte und zunächst das Phtalylbenzoanilid erhielt, welches er durch Verseifung mit alkoholischem Kali in Benzoylanilin überführte:

$$1.\ C_6H_5NH_2 + C_6H_4(CO)_2O = C_6H_5N(CO)_2C_6H_4 + H_2O.$$

$$2.\ C_6H_5N(CO)_2C_6H_4 + C_6H_5COCl = HCl + C_6H_5CO.C_6H_4N.C_8H_4O_2.$$

$$3.\ C_6H_5CO.C_6H_4N.C_8H_4O_2 + 2\,KOH = C_6H_5CO.C_6H_4NH_2 + C_8H_4O_4K_2.$$

Es war von Interesse, in den Kern einiger anderen aromatischen Aminbasen die Benzoylgruppe einzuführen. Ich versuchte dies beim α-Naphtylamin nach

[18]) Laurent und Gerhardt: Ann. 68, 33.

der von Doebner angegebenen Methode. Es wurden zu diesem Ende folgende Versuche angestellt.

Erster Versuch.

55 g α-Naphtylphtalimid, welches von mir nach Piutti[19]) durch Zusammenschmelzen von 1 Molecül α-Naphtylamin mit 1 Molecül Phtalsäureanhydrid dargestellt worden ist, wurden mit 30 g Benzoylchlorid im Kolben unter Luftkühler im Paraffinbade auf 150° erhitzt. Der Process sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_{10}H_7N \cdot C_8H_4O_2 + C_6H_5COCl = C_{10}H_6(C_6H_5CO)N \cdot C_8H_4O_2 + HCl.$$

Bis 160° war noch keine Salzsäureentwicklung zu bemerken. Nach Zusatz von etwa 1 g getrocknetem und pulverisirtem Zinkchlorid beginnt sogleich die Entwicklung von Salzsäure. Als dieselbe nach einigen Stunden nachgelassen hatte, wurde noch etwas Zinkchlorid hinzugefügt. Die Salzsäureentwicklung begann hierdurch von Neuem. Als nach 9stündigem Erhitzen auch auf Zusatz von Zinkchlorid keine Entwicklung von Salzsäure mehr stattfand, liess ich die dunkel aussehende Flüssigkeit erkalten. In heissem Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform war das Product fast unlöslich. Als einziges Lösungsmittel erwies sich Eisessig, in welchem die Masse gelöst wurde. Während mehrtägigem Stehen schied die Flüssigkeit grosse Mengen Harz aus; am Rande der Krystallisirschale

[19]) Piutti: Gazzeta chim. 15, 480.

bildeten sich gelblich schmutzige, undeutliche Krystalle, welche entfernt wurden und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmelzpunkt 180° zeigten. Diesem Schmelzpunkte und den übrigen Eigenschaften zufolge erwies sich der Körper als Naphtylphtalimid.

Zweiter Versuch.

Um die Verharzung zu vermeiden, resp. soweit als thunlich zu vermindern, erhitzte ich die Mischung 8—9 Stunden auf 160° in einer Kohlensäureatmosphäre unter öfterem Zusatz von frischem, trocknem Aluminiumchlorid, welches die Umsetzung mehr als Zinkchlorid beschleunigte. Die tiefdunkel gefärbte Masse wurde zunächst in warmem Alkohol gelöst; der ungelöste Rückstand in Eisessiglösung durch Kochen mit Thierkohle gereinigt und mehrere Male aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Nach längerem Stehen der Eisessiglösung schied sich in geringer Quantität ein weisser, in Blättchen krystallisirender Körper aus, der constant bei 228° schmolz. Die Analysen stimmten auf den erwünschten Phtalylbenzo-α-Naphtalid von der Formel

$$C_6H_4CO.C_{10}H_5N.C_8H_4O_2.$$

Analysen.

I. 0,2252 g Substanz gaben 0,6592 g Kohlensäure und 0,0903 g Wasser.

II. 0,2083 g Substanz gaben 7,4 ccm Stickstoff bei 13,5° und 768 mm Barometerstand.

	Berechnet auf $C_{25}H_{15}NO_3$		Gefunden	
			I	II
C_{25}	300	79,57 %	79,79 %	—
H_{15}	15	3,98 %	4,45 %	—
N	14	3,72 %	—	4,24 %

Das Phtalylbenzo-α-Naphtalid ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, löslich dagegen in heissem Eisessig, aus welchem es nach längerem Stehen ausfällt. Die Ausbeute an der neu gewonnenen Base ist sehr gering. Von etwa 50 g angewandten Naphtylphtalimids erhielt ich nicht mehr als das zu den Analysen nothwendige Material. Die Ursache der kärglichen Ausbeute liegt in der starken Verharzung, die zwar bei Gegenwart von Kohlensäure geringer ist, immerhin aber die Reinigung und Gewinnung des Körpers überaus schwierig macht. Auch einige Versuche, den Körper in geschlossenen Röhren zu gewinnen, erwiesen sich als ungeeignet, da die Verharzung auch hier eintritt.

Die alkoholische Lösung, welche einen grossen Theil des Harzes enthielt, schied nach kurzem Stehen in geringer Menge röthlich gefärbte undeutliche Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt, bei 95° glatt schmolzen. Sie sind löslich in Alkohol, kaltem Benzol und werden aus letzterem durch Ligroin wieder gefällt. Eine Stickstoffbestimmung gab bei 0,1318 g Substanz 3,2 ccm Stickstoff bei 22° C. und 760,5 mm Barometerstand, oder berechnet 2,77 % Stickstoff. Da das Phtalyldibenzonaphtalid von der Zusammensetzung

$(C_6H_5CO)_2C_{10}H_5N.C_8H_4O_2$

einen Stickstoffgehalt von 2,9% fordert, während die sonst in Frage kommenden Körper, wie das Phtalylbenzonaphtalid und das Naphtylphtalimid 3,7 bezw. 5,12% Stickstoff enthalten, so war anzunehmen, dass sich das zweifach benzoylirte Phtalylnaphtalid gebildet hat, wie es folgende Gleichung zum Ausdrucke bringt:

1. $C_{10}H_7N.C_8H_4O_2 + C_6H_5COCl$
$= C_6H_5CO.C_{10}H_6N.C_8H_4O_2 + HCl.$
2. $C_6H_5CO.C_{10}H_6N.C_8H_4O_2 + C_6H_5COCl$
$= (C_6H_5CO)_2C_{10}H_5N.C_8H_4O_2 + HCl.$

Diese Vermuthung wurde durch eine Kohlenwasserstoffanalyse bestätigt.

Analyse.

0,1034 g Substanz gaben 0,3004 g Kohlensäure und 0,0392 g Wasser.

Berechnet auf $C_{32}H_{19}NO_4$			Gefunden
C_{32}	384	79,83%	79,2%
H_{19}	19	3,95%	4,15%

Wegen mangelhafter Ausbeute an Phtalyl-mono- und -dibenzo-α-Naphtalid konnte eine Verseifung der Körper nicht vorgenommen werden, so dass die Frage unentschieden blieb, ob die eingeführten Benzoylgruppen im Benzolkern, oder im stickstoffhaltigen Kern des Naphtylamins sich befinden.

Bevor ich von diesen Untersuchungen Abstand nahm, versuchte ich, mich von der Wirkung von Benzoylbromid auf das Naphtylamin zu überzeugen, da es nicht unwahrscheinlich schien, dass bei der

bekanntlich energischeren Wirkung der Bromide eine schnellere Umsetzung erfolgen und eine Verharzung vermieden würde.

Das Benzoylbromid wurde von mir im Wesentlichen nach Claisen[20]) dargestellt. 100 g Phosphortribromid und 70 g Benzoësäure wurden gelinde 15 Minuten erwärmt, bis eine klare Lösung entstand; während dieser Zeit entwichen grosse Mengen von Bromwasserstoffsäure. Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten geschmolzen und im Vacuum bei 500 mm destillirt. Es entwich zuerst noch eine grosse Menge Bromwasserstoffsäure, dann ging zwischen 160—190° eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, während in der Retorte die phosphorige Säure als röthlich gelb gefärbte Masse zurückblieb. Das Destillat wurde nunmehr fractionirt. Bis 200° ging ein geringer Theil des unzersetzten Phosphortribromids über. Der grösste Theil destillirte zwischen 200 bis 220°, dann stieg das Thermometer schnell und es destillirte unter Verkohlung noch ein geringer Theil einer gelb-roth gefärbten Flüssigkeit, die nicht untersucht wurde. Das zwischen 200—220° übergegangene Oel wurde nochmals fractionirt. Man erhält eine Ausbeute an reinem Benzoylbromid von 50%. Das auf diese Weise hergestellte Benzoylbromid wurde mit der äquivalenten Menge Naphtylphtalimid im Kolben bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 150° erhitzt. Die Reaction geht hier überaus stürmisch

[20]) Claisen: Ber. D. Chem. Ges. XIV, 2473.

vor sich. Es entwickelten sich in grossen Mengen Bromwasserstoffsäuredämpfe und bei Anwendung von 30 g Naphtylphtalimid geht die Reaction schon nach Verlauf von einer Stunde zu Ende. Auch nach Zusatz von noch etwas Aluminiumchlorid entwickelte sich nur sehr schwach Bromwasserstoffsäure. Trotzdem das Erhitzen so kurze Zeit dauerte, war der Kolbeninhalt vollständig verharzt.

Wenn es mir also auch nicht gelungen ist, die Constitution der neu benzoylirten Körper festzustellen, so ist doch anzunehmen, dass sie der des von Doebner dargestellten Phtalylbenzoanilids gleicht.

Ursprünglich hatte ich beabsichtigt, die Einführung der Benzoylgruppe in den Kern einiger aromatischen Amine weiter zu verfolgen, musste jedoch diese Absicht der geringen Ausbeuten und der stets eingetretenen Verharzung wegen aufgeben.

Die Untersuchungen zu der vorstehenden Arbeit wurden im chem. Laboratorium des Herrn Dr. Kühn ausgeführt. Herrn Dr. Kühn, welcher sich für die Förderung dieser Arbeit angelegentlichst interessirte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

THESEN.

I.

Die Salze der schwefligen Säure haben asymmetrische Structur.

II.

Die Knallsäure ist unbedingt als Nitrocyanmethyl aufzufassen.

III.

Die Prout'sche Hypothese ist unhaltbar.

VITA.

Natus sum ego Russus Nathan Landau Kal. Juliis anno MDCCCLXII patre Samuilo, matre Chassa e gente Zetlin magno in oppido Mohilewo, quod Dniepro adjacet. Fidem profiteor mosaicam. Docuit me vir Brzesinski, nunc director Gymnasii Kalischensis. Anno MDCCCLXXXVI in numerum civium almae matris Fridericae Guilelmae Berolinensis receptus me studiis physicis, philosophicis, praecipue chemicis per octo semestria dedi.

Audivi viros illustrissimos: Christiani †, Dilthey, du Bois-Reymond, Gabriel, de Hofmann, Kundt, Liebermann, Preyer, Rammelsberg, Tiemann, Websky †.

Quibus omnibus optime de me meritis gratias ago quam maximas.